

WPI Acc No: 1987-110250/198716

XRAM Acc No: C87-045833

Silyl ketene acetal cpds. prepn. from methacrylic acid(ester) - with organosilicon hydride using inorganic rhodium cpd. catalyst

Patent Assignee: DOW CORNING CORP (DOWO)

Inventor: DINH P G; LITTLE M D; REVIS A

Number of Countries: 013 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 219322	A	19870422	EP 86307834	A	19861010	198716 B
JP 62087594	A	19870422	JP 86243274	A	19861015	198722
EP 219322	B	19910306				199110
DE 3677879	G	19910411				199116
JP 91048197	B	19910723	JP 86243274	A	19861015	199133
CA 1337700	C	19951205	CA 517553	A	19860905	199610

Priority Applications (No Type Date): US 85787287 A 19851015

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 219322 A E 23

Designated States (Regional): DE FR GB

EP 219322 B

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

CA 1337700 C C07F-007/08

Designated States (Regional): DE; FR; GB; AT; BE; CH; IT; LI; LU; NL; SE

Abstract (Basic): EP 219322 A

Prodn. of silyl ketene acetals of formulae (I)-(IV) comprises contacting methacrylic acid or ester of formula $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{COO}(\text{CH}_2)_v\text{Z}$ (A) with H-contg. organosilicon cpds. of formulae $\text{RaSiH}(4-a)$ (V), $(\text{Me}_2\text{SiH})_2\text{O}(\text{SiMe}_2)_w$ (VI), $(\text{R}'_3\text{Si})_2\text{O}(\text{R}'_2\text{SiO})_x(\text{R}'\text{HSiO})_y$ (VII) ($\text{HSiMe}_2\text{O})_4\text{Si}$ (VIII) in the presence of a Rh cpd. contg. only inorganic ligands, esp. $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. $\text{R} = 1\text{-}4\text{C}$ alkyl or alkoxy, or aryl; $a = 0, 1, 2$ or 3 ; each $v = 0, 1, 2$, or 3 ; $w = 0\text{-}25$; $x = 1\text{-}100$; $y = 1\text{-}35$; R' , R' , and R' each $= 1\text{-}4\text{C}$ alkyl or aryl; each $\text{Z} = \text{H}, \text{OH}, -\text{Si}(\text{R})_3, -\text{OSi}(\text{R})_3, -\text{CHMe}_2, -\text{N}(\text{R})_2, -\text{Y}, -\text{NCO}$, or a gp. of formula (B), $-\text{Si}(\text{OOC}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)_3-(d+e+f)$ (RdReRf) (C) or $-(\text{CH}_2)_b-\text{O}-\text{CHMe}-\text{O}-(\text{CH}_2)_c\text{Me}$ (D); $\text{X} = \text{H}$ or $1\text{-}6\text{C}$ n-alkyl; b and $c = 1\text{-}4$; d, e and f each $= 0$ or 1 ; each $\text{Y} = 1\text{-}20\text{C}$ alkyl, alkenyl or alkadienyl or $6\text{-}20\text{C}$ cycloalkyl, aryl, alkaryl or aralkyl or any of these gps. contg. ether O atoms in aliphatic portions, or any of these gps. contg. substituents inert under polymerisation conditions.

USE/ADVANTAGE - Prods. are useful in prepn. of intermediates otherwise difficult to synthesise; as acrylate polymerisation initiators; as bifunctional protecting agents for protic materials (diols, thiols, acids); etc.. Inorganic Rh cpds. (esp. $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) are inexpensive and more readily available than organophosphorus-Rh cpds., and have higher catalytic activity and selectivity, and the ability to give results with methacrylates where organo-P complexes will not.

1/3, DS, BA/7

DIALOG(R) File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004653665

WPI Acc No: 1986-157007/198625

XRAM Acc No: C86-067052

O-silylated ketene acetal or enol ether mixt. - used as gp. transfer initiator in gp. transfer polymerisation reaction esp. for polyacrylic polymers

Patent Assignee: UNION CARBIDE CORP (UNIC)

Inventor: KANNER B; KOZAK L K; QUIRK J M

Number of Countries: 006 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 184692	A	19860618	EP 85114703	A	19851119	198625 B
AU 8550042	A	19860529				198629

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-87594

⑮ Int. Cl.⁴
C 07 F 7/18

識別記号

庁内整理番号
Z-8018-4H

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 高純度シリルケテンアセタールの製造方法

⑯ 特 願 昭61-243274

⑰ 出 願 昭61(1986)10月15日

優先権主張 ⑱ 1985年10月15日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 787287

㉑ 発 明 者 アンソニー レビス アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、カーク ポイント ドライブ 2570
㉒ 発 明 者 ボール チャールズ デイン アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、マーティン コート 2906
㉓ 発 明 者 マイクル デイーン アメリカ合衆国、ミシガン、ミッドランド、スノーベリー リトル 5812
㉔ 出 願 人 グウ コーニング コーポレーション アメリカ合衆国、ステイト オブ ミシガン、ミッドランド (番地なし)
㉕ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外5名

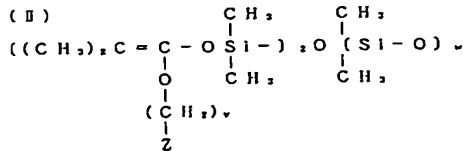
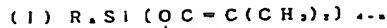
明 細 書

1. 発明の名称

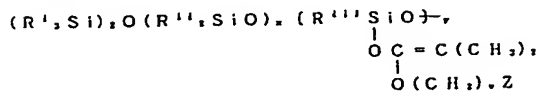
高純度シリルケテンアセタールの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 主として

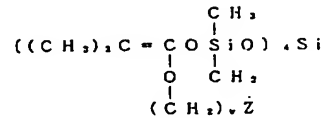


(III)



以下余白

(IV)

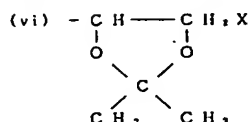
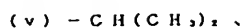


(式中 R は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基及び炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基から成る群から選択され、a は 0、1、2 又は 3 の数値を有し、v はそれぞれの場合に 0、1、2 又は 3 の数値を有し、w は 0 ~ 25 の数値を有し、x は 1 ~ 100 の数値を有し、y は 1 ~ 35 の数値を有し、R¹、R² 及び R³ はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基及びアリール基から成る群から選択され、Z はそれぞれの場合に独立に、

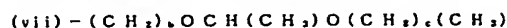
(i) -H、

(ii) -OH、

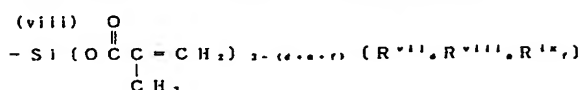
(iii) -SiR⁴R⁵R⁶ (式中 R⁴、R⁵ 及び R⁶ はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基及び炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基から成る群から選択される)、



(式中Xは水素又は $(CH_2)_b$ 、 $(CH_3)_c$ である)、



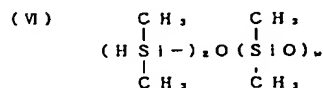
(式中b及びcはそれぞれ1~4の数値を有する)



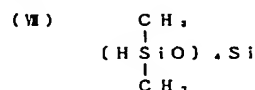
(式中 R^{vii} 、 R^{viii} 及び R^{ix} はそれぞれ独立に R^{iv} 、 R^v 及び R^{vi} から選択され、これらと同じ定義を有し、d、e及びfはそれぞれ0又は1の数値を有する)、

(ix) $-NR^xR^y$ (式中 R^x 及び R^y はそれぞれ独立に R^{iv} 、 R^v 及び R^{vi} から選択され、これらと同じ定義を有する)、

(x) $-Y$ (式中Yは独立に炭素原子数1~20



(vii) $(R^i, Si)_2O(R^{ii}, SiO)_2(R^{iii}, HSiO)_2$ 及び



(式中 R^i 、 R^{ii} 、 R^{iii} 、a、w、x及びyは前記のものを表す)を有する水素含有有機珪素物質と接触させ、(B)粗製生成物から所望の生成物を分離し、単離することから成る高純度シリルケテンアセタール物質の製造方法。

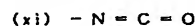
2. ロジウム化合物が $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. ビニル化合物に対するロジウムの濃度がモル基準で少なくとも50ppmである特許請求の範囲第1項記載の方法。

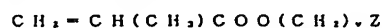
4. 反応温度が30~80℃の範囲内である特許請求の範囲第1項記載の方法。

特開昭62-87594(2)

のアルキル基、アルケニル基若しくはアルカジェニル基；炭素原子数6~20のシクロアルキル基、アリール基、アルカリール基若しくはアラルキル基；その脂肪族部分に1個以上のエーテル酸素原子を含む前記の基；及び重合条件下に非反応性の官能性置換基を1個以上含む前記のような基から成る群から選択される)、



から成る群から選択される)から成る群から選択された一般式のシリルケテンアセタール物質を製造するため、(A)主として(i)メタクリル酸及び(ii)一般式



(式中v及びZは前記のものを表す)のメタクリル酸エステルから成る群から選択されたビニル化合物を無機試薬だけを含むロジウム化合物の存在で一般式(V)~(VII)：



以下余白

5. 水素含有珪素物質とビニル化合物の反応を大気圧以上で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 水素含有珪素物質とビニル化合物が少なくとも1時間の期間にわたって反応する特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. ビニル化合物に対してモル基準で少なくとも12%過剰の水素含有珪素物質が存在する特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 所望のシリルケテンアセタールを分離し、単離するために蒸留を行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

9. ビニル化合物がメタクリル酸メチルであり、水素含有珪素物質が $(CH_3)_3SiH$ であり、ロジウム化合物が $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ であり、そのロジウム濃度がメタクリル酸メチルに対するモル基準で50~400ppmであり、メタクリル酸メチルに対する $(CH_3)_3SiH$ のモル過剰が12%より多く、反応温度を40℃~75℃の範囲とし、反応圧力を少なくとも大気圧とし、メタクリル酸メチ

特開昭62-87594(3)

ルと $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ との反応時間を少なくとも2時間とし、反応圧力を少なくとも大気圧とし、シリルケテンアセタール $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OSiCH}_3)$ を分離し、蒸溜により単離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

10. メタクリル酸メチルに対する $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の濃度がモル基準で200~300ppmであり、メタクリル酸メチルに対する $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ のモル過剰が12~25%であり、反応温度を45~55℃とし、メタクリル酸メチルと $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ との反応時間を2~8時間とし、反応圧力を本質的に大気圧とし、最終生成物のシリルケテンアセタールが95重量パーセントより多い特許請求の範囲第9項記載の方法。

11. シリルケテンアセタールが1重量パーセント未満のカルボニル付加物



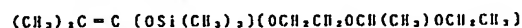
を含有する特許請求の範囲第10項記載の方法。

12. 反応圧力が200psig以下である特許請求の範囲第10項記載の方法。

13. ビニル化合物が4-メチル-3,5-ジオキシヘプチルメタクリレート



であり、水素含有珪素物質が $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、触媒が $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であり、4-メチル-3,5-ジオキシヘプチルメタクリレートに対する触媒の濃度がモル基準で200~2000ppmであり、4-メチル-3,5-ジオキシヘプチルメタクリレートに対する $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ のモル過剰が12%より大きく、反応温度を25~55℃とし、反応圧力を少なくとも大気圧とし、最終シリルケテンアセタール物質



を分離し、蒸溜して単離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

14. 最終生成物のシリルケテンアセタール含量が95重量パーセントより大きい特許請求の範囲第13項記載の方法。

15. シリルケテンアセタールが1重量パーセント未満のカルボニル付加物

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ エステルのうちの1種)及び水素含有珪素物質の含有する特許請求の範囲第13項記載の方法。

16. ビニル化合物が



であり、水素含有珪素物質が $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ であり、触媒が $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であり、ビニル化合物に対する触媒の濃度がモル基準で300~3000ppmであり、ビニル化合物に対する $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ のモル過剰が12%より大きく、反応温度が25~55℃であり、反応圧力が少なくとも25~55℃であり、最終シリルケテンアセタール物質 $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ を分離し、単離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、シリルケテンアセタールとして公知の化学中間体を製造し、精製する方法による収率の改良に関する。詳述すれば、シリルケテンアセタールは、ビニル化合物(メタクリル酸又はその

反応生成物である。

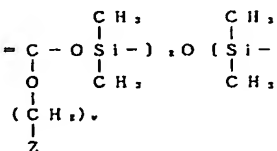
本発明の理解の一助とするため、下記の化学的定義及び表示法を以下に概説する。この表示法を以後、本明細書の残りの部分に使用する：

a. シリルケテンアセタール = SKA = 1, 4-付加物 =

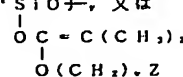
1) $\text{R}_3\text{Si}(\text{O}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2) \dots$ 又は



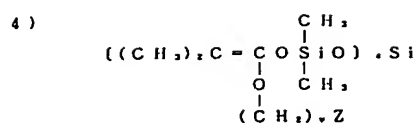
2) $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{Si}-)_x\text{O}(\text{Si}-\text{O})_y$ 又は



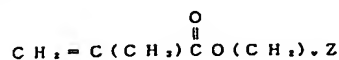
3) $(\text{R}^1_3\text{Si})_x\text{O}(\text{R}^1_2\text{SiO})_y(\text{R}^1_3\text{SiO})_z$ 又は



特開昭62-87594(4)

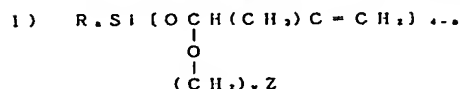


b. ビニル化合物=メタクリル酸又はメタクリル酸エステル=

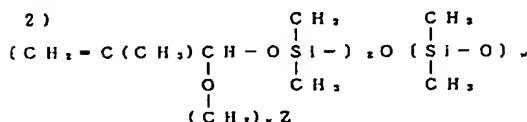


c. 主要副生成物

*カルボニル付加物=CA=1, 2-付加物=

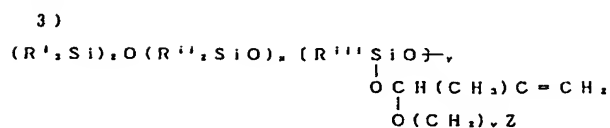


又は

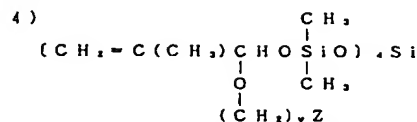


以下余白

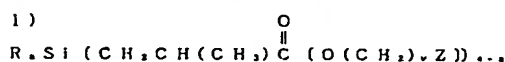
又は



又は



*β-又はビニル付加物=VA=



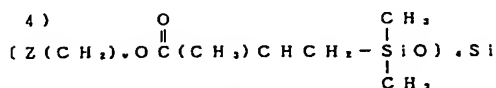
又は



又は

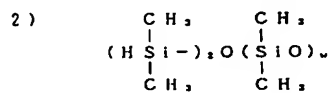


又は



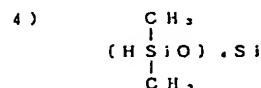
d. 水素含有珪素物質=

1) R_2SiH_2 、又は



3) $(\text{R}^1\text{Si})_n\text{O}(\text{R}^2\text{SiO})_m(\text{R}^3\text{HSiO})_p$

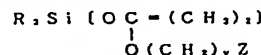
又は



化学構造及び表示法に関する更に詳細なことは以下の明細書中に示す。

(従来の技術と発明が解決しようとする問題点)
シリルケテンアセタールの製造に関しては、まず、1950年代の終わりごろにPetrovらによ

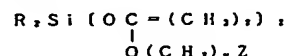
て J. Gen. Chem. (USSR)、29(1959)、2896~2899頁に言及された。この文献及び他の文献のほとんどは、一般式：



の化学的種に関する。

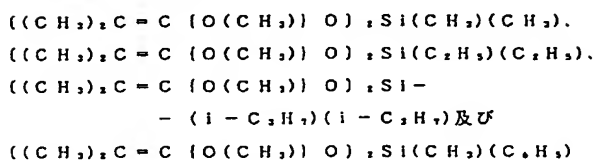
これらの反応性オルガノシラン中間体は、更にSKAと反応して、他の方法で合成困難な他の中間体を生成するので、重要である。極めて最近の応用は、アクリレート重合開始剤としてのSKA物質の使用である。原子団転移重合(Group Transfer Polymerization)として知られているこの概念は、デュボンによって開発され、3件の最近の米国特許、即ち、米国特許第4,414,372号明細書(1983年11月8日発行)、同第4,417,034号明細書(1983年11月22日発行)及び同第4,508,880号明細書(1985年4月2日発行)に開示されている。

一般式：



特開昭62-87594 (5)

を有するシリルケテンアセタールも文献に開示されている。キタラ著、Tetrahedron Letters、24:12(1983)、1273~1276頁には、数種のケテンアセタール物質の製造が開示されている。これらのSKA物質のうちには、2官能性化合物、



がある。これらの新規SKA試薬は、H-酸性物質、例えばジオール、ジチオール、二酸等に対する二官能性保護剤として極めて有用であることが示されている。

カルボン酸エステルからシリルケテンアセタールを製造する3種の操作が、文献に知られている。SKAを生成する第一の一般的方法は、カルボン酸エステルと適切な金属試薬との反応により金属エノレートイオンを生成させ、次いで、エノレー

トイオンとオルガノクロシランとを反応させることである。Ainsworthらは、J. Organometallic Chem.、46(1972)、59~71頁に、カルボン酸エステルとリチウムジイソプロピルアミドとを反応させ、次いで、トリメチルクロシランと反応させることによりSKAを製造することを記載している。キタラは、前掲文献に、二官能性SKAを製造する同様の方法を開示している。

Brown著、J. Org. Chem.、39:9(1974)、1324~1325頁には、テトラヒドロフラン中で水素化カリウムをカルボニル化合物と反応させ、次いで過剰のトリエチルアミン及びトリメチルクロシランと反応させることにより金属エノレートイオンを製造することが記載されている。

第二の一般的方法では、シリルケテンアセタールは、カルボン酸エステル及びトリオルガノシランのヒドロシリル化反応によって製造される。

Petrovら著、J. Gen. Chem. (USSR)、29(1959)、2896~2899頁には、メタクリル酸メチルとトリエチルシランとを白金触媒

を用いて反応させることを記載している。この生成物は、所望のSKAではなく、主としてベクター又はビニル付加物(VA)であった。オジマ(Ojima)ら著、J. Organometallic Chem.、111(1976)、43~60頁には、触媒としてトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを使用する研究を記載し、メタクリル酸メチルとトリエチルシランは、主として所望のSKAと若干のカルボニル付加物(CA)とを生成した。オジマらの文献には、ガスクロマトグラフィー分析によって粗製反応生成物が92%のSKA及び8%のCAを含むことを測定した実施例が含まれている。オジマらは、CAをほとんど含まないSKAの分離回収を開示していない。

Howeら著、J. Organometallic Chem.、208(1981)、401~406頁及びヨシイら著 Chem. Pharm. Bull.、22(1974)、2767~2769頁には、触媒としてロジウムの有機塩錯体を使用して $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}$ 及びメタクリル酸メチルを反応させて70~75%のSKAの収率

を得ることが記載されている。Howeらは、ガスクロマトグラフィー分析を用いて収率を測定した。Howeらは、どこにもカルボニル付加物又は所望のSKA物質の物理的分離及び単離について言及していない。ヨシイらは、前記の製造されたSKAを“短路(short-path)蒸溜”によって回収することを示している。

本発明においては、メタクリレート物質については、所望のSKAと一緒にカルボニル付加物(CA)が生成し、CAからのSKAの分離は通常の蒸溜では不可能であることが意外にも判った。SKAとCAとの沸点は、ガスクロマトグラフィー及び質量分析の結果により5℃未満の差と測定される極めて近い沸点が、この発見を証明するであろう。更に、粗製反応混合物中のSKA及びCA成分を分析するためガスクロマトグラフィーを使用することは、自体困難であることが本発明の開発の間に意外にも判明した。ガスクロマトグラフィーでの初期の試みによれば、SKA及びCAは単一化合物として同定された。同定を容易

特開昭62-87594(6)

にするため、SKA及びCAピークの解析を行う特殊なガスクロマトグラフィー技法が必要であった。この分析上の困難は、更に、ヨシイらの教示と本発明との間の明白な矛盾を説明する。ヨシイらは、明らかにSKA及びCAを一緒に回収し、この混合物をSKAとして同定した。

第三の方法として、石川らは、米国特許第4,482,729号明細書(1984年11月13日発行)に弗素化カルボン酸エステルとトリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネートとの反応によってフルオロアルキルシリルケテンアセタールを製造することを記載している。

金属エノレートイオン法によるシリルケテンアセタールの製造は、本発明に比べて若干の欠点を有する。まず、必要な反応体、即ち、リチウムジイソプロピルアミド、水素化カリウム、溶剤等のコストである。更に、反応の間に生成する金属塩は、困難な処理工程を生ずる。前記の二つの欠点が組み合わさって、最終生成物の製造を潜在的により高価なものにする。

ロジウム触媒の使用に関する文献に関しては、前記の文献は、ロジウムの有機燐錯体の使用を教示している。本発明は、高価でなくより容易に入手可能な物質である $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が有機燐錯体と比べて改良された触媒であることを意外にも見出した。 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は所望の結果、すなわち、有機燐錯体が有さないメタクリル酸エステルとの反応性および選択性を示すという重要な発見がなされた。さらに重要な発見は、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は粗製反応混合物中の所望のシリルケテンアセタールの収率を有機燐錯体の匹敵する量と比べて50パーセント以上も増加させることである。

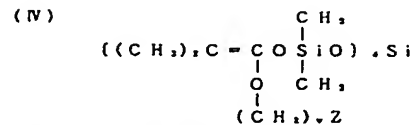
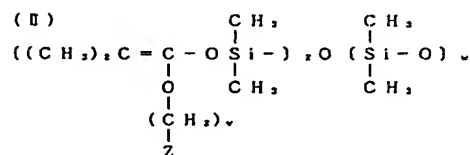
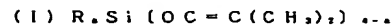
本発明のもう1つの意外な発見は、ロジウム触媒濃度が所望のシリルケテンアセタールに対する選択性に対して著しい影響があることであった。別の意外な発見は、所望のSKAと極めて近い温度で沸騰するカルボニル付加物(CA)が過剰の水素含有珪素物質と反応することによってより高沸点の化学種を生じうることであった。本発明のこの発見によれば、通常分離技法、例えば蒸溜

を使用することによって極端に困難な分離を容易にし、また極めて純度の高いSKAの回収を促進することができた。

蒸溜による高純度シリルケテンアセタールSKAの回収を容易にするためにカルボニル化合物(CA)と反応して高沸点化学種を生成することの有用性を示す例を後出の実施例に含めた。所望のSKA物質の分離および単離を容易にするという有用性の別の例は本出願人が本願と併行して同日に出願する特許出願(「高純度シリルケテンアセタールの調製」)に記載した。

本発明の目的は、1)粗製反応生成物中の所望のSKAの収率を高くし、2)原料物質の所望のSKAへの変換を最大にし、3)高純度最終SKA生成物を生じる精製、回収方式を生じ、4)複雑な処理を最小にし、そして5)所望のSKA生成物の最終コストを最低にする、シリルケテンアセタールの製造及び回収方法を提供することである。

本発明によれば、主として、



(式中Rは炭素原子数1~4のアルキル基、アリール基及び炭素原子数1~4のアルコキシ基から成る群から選択され、nは0、1、2又は3の数

特開昭62-87594(7)

値を有し、v はそれぞれの場合に 0、1、2 又は 3 の数値を有し、w は 0 ~ 25 の数値を有し、x は 1 ~ 100 の数値を有し、y は 1 ~ 35 の数値を有し、Rⁱ、Rⁱⁱ 及び Rⁱⁱⁱ はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基及びアリール基から成る群から選択され、Z はそれぞれの場合に独立に、

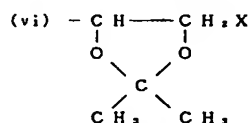
(i) -H、

(ii) -OH、

(iii) -SiRⁱR^vR^vR^v (式中 Rⁱ、R^v 及び R^v はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基及び炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基から成る群から選択される)、

(iv) -OSiRⁱR^vR^vR^v、

(v) -CH(CH₃)₂、

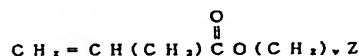


(式中 X は水素又は (CH₃)₂CH₂ である)、

(xi) -N=C=O

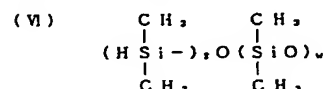
から成る群から選択される) から成る群から選択された一般式の高純度シリルケテンアセタールを高収率で製造するため、ビニル化合物と水素含有珪素物質とを以下に詳述する一定の条件下に反応させることを含む方法が提供される。即ち、本発明は、(A) 主として (i) メタクリル酸及び

(ii) 一般式



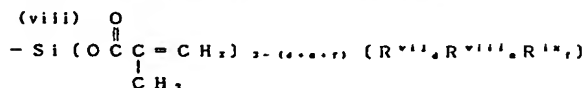
(式中 v 及び Z は前記のものを表す) のメタクリル酸エステルから成る群から選択されたビニル化合物を無機試薬だけを含むロジウム化合物の存在で一般式 (V) ~ (VII) :

(V) R₃SiH₄、



(VII) (RⁱSi)₂O(RⁱⁱSiO)_a(RⁱⁱⁱHSiO)_b 及び

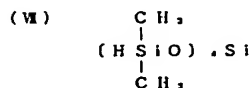
(vii) -(CH₃)_bOCH(CH₃)O(CH₃)_c(CH₃)_d (式中 b 及び c はそれぞれ 1 ~ 4 の数値を有する)



(式中 R^{vii}、R^{viii} 及び R^{ix} はそれぞれ独立に Rⁱ、R^v 及び R^v から選択され、これらと同じ定義を有し、d、e 及び f はそれぞれ 0 又は 1 の数値を有する)、

(ix) -NR^xR^x (式中 R^x 及び R^x はそれぞれ独立に Rⁱ、R^v 及び R^v から選択され、これらと同じ定義を有する)、

(x) -Y (式中 Y は独立に炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、アルケニル基若しくはアルカジェニル基; 炭素原子数 6 ~ 20 のシクロアルキル基、アリール基、アルカリール基若しくはアラルキル基; その脂肪族部分に 1 個以上のエーテル酸素原子を含む前記の基; 及び重合条件下に非反応性の官能性置換基を 1 個以上含む前記のような基から成る群から選択される)、



(式中 Rⁱ、Rⁱⁱ、Rⁱⁱⁱ、a、w、x 及び y は前記のものを表す) を有する水素含有珪素化合物と接触させ、(B) 反応混合物から所望の生成物を分離し、単離することから成る高純度シリルケテンアセタールの製造方法に関する。

前記のように、触媒は、無機試薬だけを含有するロジウム化合物、例えば RhCl₃・3H₂O 等である。~~ロジウム有機触媒~~をどのような形態で利用しても、ビニル化合物に対するロジウム濃度は、モル基準で少なくとも 50 ppm であるべきである。実施例に記載するように、ロジウム触媒の濃度は反応速度および得られる粗製生成物のシリルケテンアセタール含量を最大にする重要な因子である。

ビニル化合物と水素含有珪素物質の反応の間の温度は、30℃ ~ 80℃ の範囲に保持する。低い方の温度は、充分な速度の反応を確実に達成する最低温度である。高い方の温度は、ビニル化合物

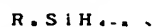
の重合を最小にするように特定した。

ビニル化合物と水素含有珪素物質の反応の間の反応帯域の圧力は、少なくとも大気圧である。実施例に示すように、200psig以下の圧力は、本発明に不利に影響しない。

ビニル化合物と水素含有珪素物質はロジウム触媒の存在において反応条件で少なくとも1時間接触させる。

実施例に示すように、過剰の水素含有珪素物質を用いてカルボニル付加物を高沸点物質に変換すると、シリルケテンアセタールが95重量%より多く不純物としてのカルボニル付加物が1重量%より少ない生成物の回収を促進する。

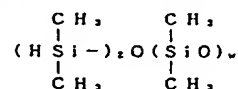
水素含有珪素物質は、一般式：



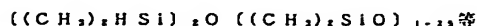
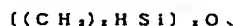
を有するものでよい。この一般式を有する水素含有珪素物質は、 $(CH_3)_3SiH$ 、 $(CH_3)_2SiH_2$ 、 CH_3SiH_3 、 SiH_4 等を含む。

特開昭62-87594(B)

水素含有珪素物質は、一般式：



を有するものであってもよい。この一般式を有する水素含有珪素物質は、例えば

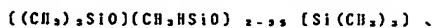
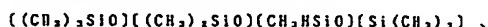
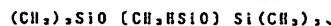


等を含む。

水素含有珪素物質は、更に、一般式：



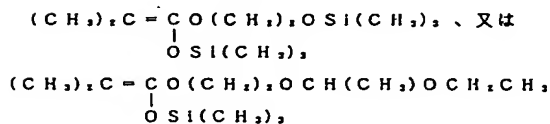
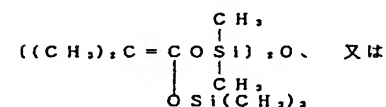
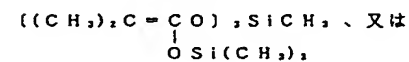
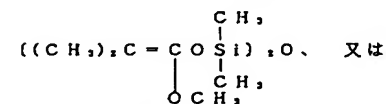
を有するものであってもよい。この一般式を有する水素含有珪素化合物は、例えば、



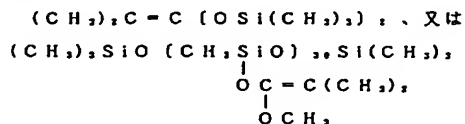
等を含む。

以下余白

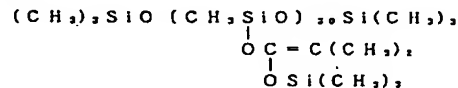
シリルケテンアセタールは、式：



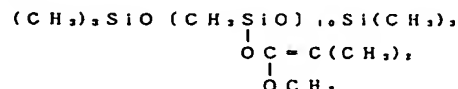
又は



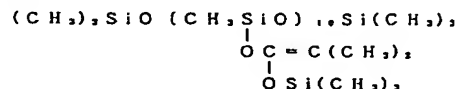
又は



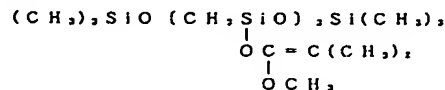
又は



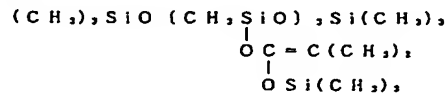
又は



又は



又は



特開昭62-87594 (9)

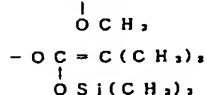
等を有するものであってもよい。

更に、シリルケテンアセタールは、一般式：

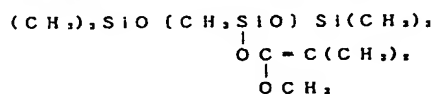
$$((CH_3)_3Si)_xO((CH_3)_3SiO)_y[CH_3SiO]_z$$

$$\begin{array}{c} Q \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

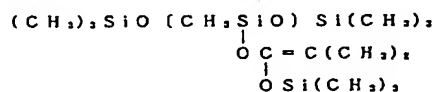
〔式中Qは、 $-OC=C(CH_3)_2$ 又は



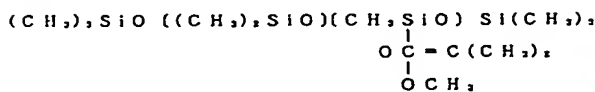
を表す)を有するものであってもよい。この一般式を有するシリルケテンアセタールは、



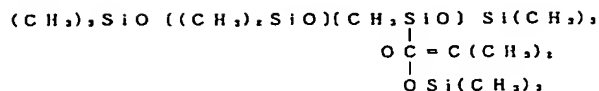
又は



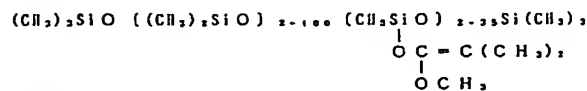
又は



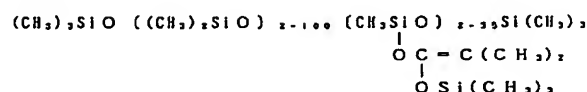
又は



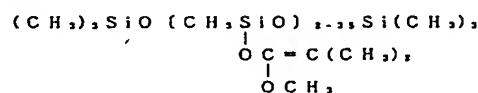
又は



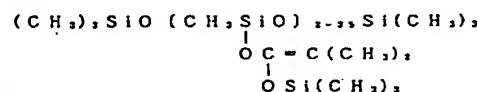
又は



又は



又は



等であることができる。

本発明を実施する好適な方法は、ビニル化合物及び $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ の溶剤溶液の混合物に水素含有珪素物質を添加することである。ロジウム濃度は、ビニル化合物に対するモル基準で、50~3000 ppm とすべきである。ロジウム濃度を300~3000 ppm にするのが更に好ましい。

水素含有珪素物質は反応温度が好ましくは40~60℃に維持されるような速度で添加すべきである。

反応は大気圧で行なうのが好ましい。

水素含有珪素物質の過剰分は、ビニル化合物に対して15~25モル%であるのが好ましい。

蒸溜条件は、所望のSKAの分解を最小にするため、処理温度をできるだけ低く保持するように維持する。蒸溜塔の仕様(理論板数等)は文献に知られており、95重量%より高いシリルケテンアセタール純度を維持し、CA副生成物を1重量%未満にするように設定すべきである。

以下余白

〔実施例〕

当業者が本発明を一層良く評価し、理解できるように、下記の実施例を示す。これらの実施例は、特許請求の範囲に記載した本発明を説明するため示すものであり、これを限定するものではない。

例1

メタクリル酸メチル(MMA)と $(CH_3)_3SiH$ が反応して所望のシリルケテンアセタール(SK A)または1,4-付加物 $(CH_3)_2C=C(OCH_3)(OSi(CH_3)_3)$

を生成する反応の触媒として、ロジウムの有機錯体の有効性を無機試薬によるロジウム化合物の有効性と比較するために2つのシリーズの実験を行った。触媒としてロジウムの有機錯体を用いるすべての実験において下記の一般的手順を採用した。

攪拌器付きの2ガロン(7.57ℓ)加圧反応器にMMA 2527g(25.2モル)、トリス(トリフェニルホスフィン)、ロジウムクロリド4.67g(0.005モル)およびメトキシヒドロキノ

特開昭62-87594 (10)

0.25グラムを入れた。ロジウム触媒の量を変えて触媒濃度を変えた。反応器内を2体積%の酸素を含む窒素ガスで加圧した。反応器の圧力はこの気体混合物で維持した。反応器内は80~200 psigの圧力にした。温度は反応器内の冷却/加熱コイルで制御した。反応器内の温度はさらに $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ の添加量で制御した。

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ はディップパイプを通して比例送量ポンプによって反応器に液体として供給した。総量3513ml (2241グラムすなわち30.3モル)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を約2~3時間かけて反応器に供給した。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 添加後の後加熱を約4~5時間行なった。反応温度は $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ の添加速度と反応器の冷却によって制御した。

このシリーズの実験の粗製生成物試料のガスクロマトグラフィー分析の結果を下記の表にまとめた。これらの粗製生成物試料はそれぞれ試料A, B, C, D, EおよびFとし指称する。触媒濃度(Rh)はモル基準でMMAのppmで表わす。温

度は℃で表わす。粗製生成物の分析値は重量パーセントのMMA, SKA, およびカルボニルまたは1,2-付加物(CA)、ビニル付加物(VA)、およびその他の副生成物として表わす。ここに $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)(\text{OSi}(\text{OCH}_3)_2)=\text{CA}$
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3=\text{VA}$ である。結果を表1に示す。

表 1

本発明の範囲外

試料	Rh	温度	MMA	SKA	CA	VA	その他
A	200	40	2.2	54.1	6.8	7.6	29.3
B	200	50	4.2	47.8	6.0	11.5	30.5
C	200	55	0	41.3	2.3	11.5	44.9
D	400	40	0.5	74.3	4.8	1.6	18.8
E	400	45	5.3	80.5	10.4	0.4	3.4
F	400	55	2.3	63.5	6.2	1.3	29.0

上記のような所望のSKAを生成するメタクリル酸メチル(MMA)と $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ の反応の触媒として $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いる第2のシリーズの実験を行なった。 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ はMMAに可溶

性ではない。従って、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をアセトンに溶解した(40部のアセトン当り1部の $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は溶液として反応器に導入した。このシリーズのすべての実験は下記の一般的手順に従った。

加熱冷却可能な反応器に攪拌しながらMMA 200g (2モル) およびメトキシヒドロキノン 0.2gを入れた。 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をアセトン溶液(40部のアセトン当り1部の $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)として反応器に加えた。この溶液2.4gすなわち $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.06g (2.2×10^{-4} モル)を反応器に入れた。反応器およびその内容物を所望の反応温度(45~75℃)に加熱した。この反応器も冷却能力を有した。反応が進行中、系は本質的に大気圧にあった。さらに、反応器は2体積%の酸素を含む窒素ガスで連続的にバージした。

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を液体として保存し、気体として反応器に供給した。149グラム(2モル)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を2~4時間にわたって反応器に供給して反応温度を維持した。粗製生成物試料を

採取し、ガスクロマトグラフィーで分析した。これらの試料はそれぞれ試料G, H, I, J, K, L, M, NおよびOとして指称する。

結果を再び下記表にまとめて粗製生成物組成物におけるロジウム触媒濃度と反応温度の作用を示す。

表 2

試料	Rh	温度	MMA	SKA	CA	VA	その他
G	50	55	43.8	44.6	5.2	0.7	6.3
H	50	65	44.7	46.4	5.6	0.4	2.9
I	50	75	33.9	52.4	6.8	0.2	6.7
J	100	50	32.0	56.0	6.9	0.1	5.0
K	100	60	12.3	68.2	6.9	1.2	11.4
L	100	70	24.8	62.8	7.1	1.3	4.0
M	200	45	0.4	86.0	9.8	0.8	3.0
N	200	55	0.4	84.1	9.9	0	5.6
O	200	65	5.2	81.1	11.2	0.4	2.1

これらの結果は $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が所望のSKAの製造においてトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドよりもより有効であることを示

特開昭62-87594(11)

している。結果を比較すると、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ がトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを上まわる次の利点を有することが示される。1) 匹敵するロジウム触媒量で粗製反応生成物中の50%以上のSKAの増加量。2) 特に、より少ないロジウム触媒量で、匹敵するSKA量におけるより少ないVAおよびその他の副生成物の量。

上記の結果は、同様に、所望のシリルケテンアセタールを生成するMMAと $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ の反応はより高い量の $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ によって改良されることを示している。

これらの結果は、この反応が大気圧で進行することも示している。

例2

所望のシリルケテンアセタールを生成する $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ とメタクリル酸メチルのロジウム触媒反応の進行を調べるために実験を行なった。粗製生成物組成物を $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 添加の関数として追跡した。

MMA 200gを攪拌しながら反応器に入れた。

行なった。分析の結果はMMA、シリルケテンアセタールおよびその主要副生成物(例1に記載したような略称)の重量%で示す。

表 3

試料	時間 (hr)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ (%)	MMA	SKA	CA
A	1.0	26	60.7	35.7	6.7
B	2.0	54	31.2	58.4	7.6
C	3.0	78	13.7	77.5	10.3
D	4.1	101	0.1	84.1	9.9
E	4.7	106	0	86.4	6.1
F	5.2	110	0	80.4	2.6
G	5.8	114	0	82.7	1.3

上記の結果は過剰の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ の添加による粗生成物中のCAの減少を示している。この結果によると、カルボニル付加物(CA)と反応して所望のシリルケテンアセタールの後での回収を容易にするために、MMAに関して少なくとも12モル%過剰の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ が必要である。

例3

例2の実験と同様にして第2の実験を行ない、

$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をアセトン溶液(40部のアセトン当り1部の $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)として反応器に加えた。溶液2.4gすなわち $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.06g(2.2×10^{-4} モル)を同様に反応器に加えた。実験は本質的に大気圧で行なった。反応器は2体積%の酸素ガスで連続的にバージした。反応器は加熱および冷却の両方の能力を有した。反応器を55℃に加熱し、この温度を反応の間中維持した。

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を液体として貯蔵し、気体として反応器に供給した。総量169g(2.28 モル)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を反応器に供給した。反応粗製物試料を $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 添加の過程で採取した。これらの試料をそれぞれ試料A, B, C, D, E, F, Gと指称する。

表3はこの試料採取とその分析の結果を示す。各試料は $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 添加後の時間、供給した化学量論的な量の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ のモル%[% $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$]および粗製生成物の分析によって特定した。

ガスクロマトグラフィーによって生成物分析を

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ とメタクリル酸メチル(MMA)の $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 触媒反応を $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 添加の関数として追跡した。しかしながら、この特別の実験は100psigの圧力で行なった。これらの結果を例2の結果と比較する。

反応器に攪拌しながらMMA 75g(0.75モル)を入れた。同様に1.3グラムのアセトンに溶解した $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.044グラム(1.7×10^{-4} モル)を反応器に加えた。酸素ガス中2モル%の酸素を含む混合ガスで反応器中を100psigに加圧した。反応器を55℃に加熱し、反応の間中この温度を維持した。

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を液体として反応器に加えた。総量66g(0.89モル)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ を反応器に供給した。 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ の添加の過程で反応粗製物の試料を採取した。これらの試料をそれぞれH, I, Jと指称する。

表4はこの試料採取とそれに続くガスクロマトグラフィーの結果をまとめたものである。各試料は $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 添加の開始後の時間、供給した

特開昭62-87594 (12)

化学量論的な量の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ のモル% (% $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$)、およびそれに続く粗製生成物の分析値で特定する。分析値は例2の指示法に従って示す。

表 4

試料	時間 (hr)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ (%)	MMA	SKA	CA
H	4.5	100	0.3	79.7	9.9
I	5.5	106	0	76.6	6.0
J	6.5	117	0	75.2	0.1

例2からの匹敵する結果を表5に示す。

表 5

試料	時間 (hr)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ (%)	MMA	SKA	CA
D	4.1	101	0.1	84.1	9.9
E	4.7	106	0	86.4	6.1
G	5.8	114	0	82.7	1.3

上記の結果は、所望のSKAを生成する反応とそれに続く高沸点副生成物を生ずるCAの反応の過程に対して圧力が殆んど影響しないことを示す。

例4

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ と4-メチル-3,5-ジオキ

表 6

(本発明の範囲外)

試料	時間(hr)	SKA(%)	CA(%)	その他(%)
A	0	0	0	0
B	4	7.1	0	4.5
C	24	22.7	0	26.8
D	39	18.3	0	81.7

本質的に同じ手順で第2の実験を行なったが、但しトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドの代りに触媒として0.0015g (5.7×10^{-4} モル)の $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いた。反応混合物を上と同じように試料採取し、ガスクロマトグラフィーで分析した。これらの試料をそれぞれ試料E、Fと指称する。第2の実験の結果を上記のようにして表7に示す。

表 7

試料	時間(hr)	SKA(%)	CA(%)	その他(%)
E	0	0	0	0
F	4	77.1	0	22.8

上記の結果はメタクリル酸の別のエステルから

シヘブチルメタクリレート



の反応から粗製シリルケテンアセタールを生成する2つの実験を行なった。

第1の実験では、密閉型反応器に攪拌しながら1g (0.005モル)の4-メチル-3,5-ジオキシシヘブチルメタクリレート、1グラムより多く(0.005モルより多く)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、および約0.005グラム (5×10^{-4} モル)のトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを入れる。周囲温度で反応を進行させた。周期的に試料を採取し、ガスクロマトグラフィーで分析した。これらの試料をそれぞれA、B、C、Dと指称する。

表6は反応時間の関数としての上記の分析結果のまとめである。SKA、CAおよびその他の副生成物の分析値を重量%で示す。

以下余白

のシリルケテンアセタールの製造を示す。これらの結果も $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ がトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドよりも所望のSKAの製造用触媒としてより有効であることを示す。

例5

$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ と化学式



を持つメタクリル酸のエステルとの反応から粗製シリルケテンアセタールを製造する3つの実験を行なった。

最初の2つの実験は触媒として $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を使用し、第3の実験は触媒としてトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドを用いた。

密閉した反応器に攪拌しながら1g (0.005モル)のHEMA、約0.6グラム (0.008モル)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、および0.004グラム (1.5×10^{-4} モル)の $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を入れた。周囲温度で反応を進行させ、周期的に試料を採取してガスクロマトグラフィーで分析した。これらの試料をそれぞれ試料A、Bと指称する。これらの分析

特開昭62-87594 (13)

の結果を未反応 HEMA、所望のシリルケテンアセタール (SKA)

$(CH_3)_2C=C(OSi(CH_3)_2)(OCH_2CH_2OSi(CH_3)_2)$ 、
カルボニル付加物 (CA)

$CH_2=C(CH_3)CH(OSi(OCH_3)_2)(OCH_2CH_2OSi(CH_3)_2)$ 、
およびその他の副生成物の重量% (%) で示す。
表 8 は時間の関数としてのこれらの分析値をまとめたものである。

表 8

試料	時間 (hr)	HEMA(%)	SKA(%)	CA(%)	その他(%)
A	0.5	0	85.5	7.7	6.8
B	1.5	0	84.7	7.4	7.7

上記の実験において CA 含分がまだ極めて高い
事実は非常に短い反応時間によるものであった。
第 2 の実験を同様の条件で行なった。密閉した反
応器に攪拌しながら 0.5 g (0.0025 モル) の
HEMA、約 0.5 g (0.0067 モル) の $(CH_3)_2SiH$ 、
 SiH および 0.0044 グラム (1.6×10^{-3} モル) の
 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ を入れた。反応を周囲温度で
進行させ、試料を周期的に採取してガスクロマト

グラフィーで分析した。これらの試料をそれぞれ
C、D、E と指称する。これらの分析の結果を表
9 に示す。

表 9

試料	時間 (hr)	HEMA(%)	SKA(%)	CA(%)	その他(%)
C	0.5	16.5	64.5	8.3	10.7
D	1.5	0	73.8	7.8	18.4
E	5	0	64.0	0	36.0

第 3 の実験を上記の実験と同様にして行なった。
が、触媒としてトリス (トリフェニルホスフィン)
ロジウムクロリドを用いた。密閉した反応器に攪
拌しながら 1 g (0.005 モル) の HEMA、
0.6 g (0.008 モル) の $(CH_3)_2SiH$ 、およ
び 0.015 g (1.6×10^{-3} モル) のトリス (ト
リフェニルホスフィン) ロジウムクロリドを入れ
た。反応を周囲温度で進行させた。再び、周期的
に試料を採取し、分析した。これらの試料をそれ
ぞれ F、G、H、I と指称する。表 10 はこれら
の結果のまとめである。

以下余白

表 10

(本発明の範囲外)

試料	時間 (hr)	HEMA(%)	SKA(%)	CA(%)	その他(%)
F	0.5	100	0	0	0
G	1.5	100	0	0	0
H	4	100	0	0	0
I	24	0	28.0	4.8	67.2

上記の結果は別のメタクリル酸エステルからの
シリルケテンアセタールの製造を示す。これらの
結果は $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ が所望のシリルケテンアセ
タールを製造する触媒としてトリス (トリフェニル
ホスフィン) ロジウムクロリドよりも著しく有効
であることも示している。

例 6

反応器に攪拌しながら 8.1 g (0.40 モル) の
4-メチル-3,5-ジオキシヘプチルメタクリ
レート

$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2OCHCH_2OCH_2CH_2-$
0.2 g (7.6×10^{-3} モル) の $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 、お
よび 9.0 g の塩化メチレンを入れた。反応器とそ

の内容物を 45℃ に加熱した。反応圧力は窒素ガ
スで 50 psig に維持した。

総量 3.8 g (0.52 モル) の $(CH_3)_2SiH$ を
45℃ を維持するような速度で反応器に添加した。
反応混合物を約 10 時間攪拌した。

粗製試料を採取しガスクロマトグラフィーで分
析した。粗製試料はその他の副生成物に関して
6.8 重量% の所望のシリルケテンアセタール
(SKA)

$(CH_3)_2C=C(OSi(CH_3)_2)(OCH_2CH_2OCHCH_2OCH_2CH_2-)$
であった。無視し得る程度の量のカルボニル付加
物 (CA)

$CH_2=C(CH_3)CH(OSi(CH_3)_2)(OCH_2CH_2OCHCH_2OCH_2CH_2-)$
が見い出された。主要な副生成物はビニル付加物
(VA)

$(CH_3)_2SiCH_2CH(CH_3)COCH_2CH_2OCHCH_2OCH_2CH_2-$
であった。

この例はメタクリル酸メチル以外のメタクリル
酸エステルからのシリルケテンアセタールの製造

特開昭62-87594 (14)

を示す。

例7

例6に記載したのと同様の手順で調製した4-メチル-3,5-ジオキシヘプチルメタクリレートと $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ の反応の粗製生成物191gを慣用手段で低沸点物質のストリップングを行ない、バッチ蒸溜して所望のシリルケテンアセタール(SKA)を回収した。この分離に用いた蒸溜塔は蒸溜条件で15の理論的な段(トレイ)を有すると評価された。

最初の蒸溜実験は所望のSKAを濃縮するために行なった。この蒸溜実験中、系の圧力は10~15mmHgに維持し、ポット温度および塔頂温度はそれぞれ185℃と125℃に昇温し、還流速度は10/1~20/1に保持した。塔頂から3つのカットを採取し、ガスクロマトグラフィーで分析した。例6に示されるように、粗製反応生成物のカルボニル付加物(CA)は無視し得る程度であり、ビニル付加物が主要な副生成物であった。この実験の結果を下記表11に示す。SKA、

VA、未使用の反応体の分析値を重量%で示す。

表11

カット井	重量(g)	SKA%	VA%	反応体(%)
供給原料	191	54.7	17.0	12.8
1	30	38.4	2.0	27.9
2	59	86.4	8.2	1.4
3	26	72.7	22.8	0.8

前の蒸溜からカット井2と類似の物質を第2の実験で混合した。前と同じ15段の蒸溜塔を用いた。系の圧力は5~10psigであり、ポット温度および塔頂温度はそれぞれ143℃および94℃に昇温し、蒸溜塔に対する還流比は2/1に保持した。再び、塔頂のカットを採取し、ガスクロマトグラフィーで分析した。この実験の結果を下記表12にまとめる。

以下余白

表12

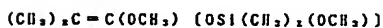
カット井	重量(g)	SKA(X)	VA(X)	反応体(X)
供給原料	112	80.2	7.6	4.0
1	32	63.5	4.3	15.0
2	41	95.0	1.5	0.6
ポット	21	38.9	37.8	-

この例は95%以上の純度における別のシリルケテンアセタールの分離および生成を示す。

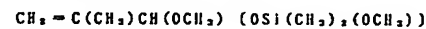
例8

密閉した反応器に攪拌しながら1gのメタクリル酸メチルすなわちMMA(0.01モル)、0.9gの $(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_2)\text{SiH}$ (0.01モル)および0.002gの $\text{BhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (7.3×10^{-3} モル)を入れた。反応を周囲温度で進行させた。周期的に試料を採取し、それらの試料をガスクロマトグラフィーで分析した。これらの試料をそれぞれ試料A、B、Cと指称する。

表13は反応時間の関数としての粗製生成物の分析値をまとめたものである。結果ではシリルケテンアセタール(SKA)



とカルボニル付加物(CA)



を指示する。

表13

試料	時間 (hr)	MMA(X) 100	SKA(X) 0	CA(X) 0	その他(X) 0
A	0				
B	0.3	39.4	49.7	0.4	10.5
C	18	17.7	64.2	0.4	17.7

上記の結果は部分的にアルコキシ化したシランとメタクリル酸エステルからのシリルケテンアセタールの製造を示している。

以下余白

特開昭62-87594 (15)

手続補正書(自発)

昭和62年1月12日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第243274号

2. 発明の名称

高純度シリルケテンアセタールの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ダウ コーニング コーポレーション

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗

之青弁
木理士
印

2407

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第21頁第19行と第20行の間に改行して「(問題点を解決するための手段および作用効果)」を挿入する。

(2) 同第25頁第12行、第26頁第7行、および第34頁第12行の「試薬」をそれぞれ「配位子(ligand)」に補正する。